

PRODUÇÃO CONTÍNUA NÃO CATALÍCA DE ÉSTERES A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA DEGOMADO COM ÁLCOOL HIDRATADO

F. M. COSTA¹, L.L.RADE², P. D. MARQUES³, E. O. WATANABE⁴ e C. E. HORI⁵

^{1,2,3,4,5} Universidade Federal Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: famedeiroscosta@hotmail.com

RESUMO – A possibilidade de utilizar o biodiesel, um combustível renovável, em motores a diesel tem motivado os estudos relacionados às reações químicas com óleos vegetais. A reação não catalítica de transesterificação em condições supercríticas é uma alternativa promissora para a obtenção de biodiesel a partir de matérias-primas de custo mais baixo. No Brasil, o custo de produção do etanol é menor do que o metanol, além de ser uma matéria-prima renovável. Por sua vez, o óleo de soja degomado também possui um custo menor do que o do óleo refinado. Nesse contexto, foi avaliada a utilização de etanol hidratado supercrítico em concentrações de 5 e 10% (massa de água/massa de etanol anidro) na reação de transesterificação com óleo de soja degomado com razão molar de 15 e 30:1 (álcool:óleo), temperatura de 320 e 340°C, pressão fixa de 20Mpa e tempo de residência 50 minutos. Assim, observou-se que teores de água de até 5% são favoráveis na síntese de ésteres. Em seguida foi realizada uma comparação de rendimentos em teores de ésteres das reações efetuadas com álcool absoluto e álcool hidratado. Por fim, concluiu-se que a adição de água não afetou o rendimento em ésteres etílicos de maneira significativa na reação de transesterificação com óleo de soja degomado e etanol em condições supercríticas, o que mostra que a utilização do álcool hidratado é uma alternativa viável, uma vez que reduz o custo do processo.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a busca por combustíveis alternativos ao diesel tem se intensificado devido à possibilidade de esgotamento das reservas de combustíveis fósseis. Sua alta demanda decorre no aumento considerável do impacto ambiental proveniente de emissões de materiais particulados e gases poluentes, gerados por combustão, na atmosfera (Rosa *et al.*, 2009). O custo elevado do diesel, os métodos existentes para minimizar os problemas do uso direto em motores a diesel dos óleos e gorduras devido à alta viscosidade e à baixa volatilidade, tornam fontes biológicas mais atraentes.

O Biodiesel, do grego *bio*, vida e diesel de Rudolf Diesel, refere-se a um combustível processado derivado de fontes biológicas. O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de uma matéria-prima renovável tais como lipídios, óleos vegetais (soja, milho, palma, girassol, macaúba, algodão, amendoim e

outros), gordura animal, óleo reutilizado (proveniente de fritura) e microrganismos lipídicos. O biocombustível compreende tipicamente um ácido graxo alquílico (comprimento da cadeia de C14-C22), ésteres de álcoois de cadeia curta (Encinar *et al.*, 2010). A síntese do biodiesel em escala industrial em geral ocorre através da reação de transesterificação de óleos vegetais com o álcool metanol (Vieitez, 2008). No entanto, como o Brasil ocupa as primeiras posições dentre os maiores produtores mundiais de etanol e possui tecnologia já estabelecida para este fim o uso do etanol é preferencial, já que é também um biocombustível totalmente renovável, apesar de seu custo superior ao do metanol (Valle, 2009).

Os catalisadores utilizados na reação de transesterificação podem ser homogêneos ou heterogêneos. Embora a transesterificação química utilizando catálise homogênea alcalina resulte em altas taxas de conversão de triglicerídeos em seus respectivos ésteres, existem desvantagens quanto ao uso deste método: difícil remoção do glicerol, elevados gastos energéticos, necessidade da remoção do catalisador do meio reacional, problemas ambientais, necessidade de tratamento da água alcalina residual e o emprego de reagentes e substratos com baixa concentração de água e ácidos graxos (Atabani *et al.*, 2012).

Assim, a produção de biodiesel com álcoois supercríticos sem catalisador aparece como uma alternativa interessante para substituir o processo de transesterificação catalítica (Falcão, 2011). Este método apresenta vantagens em relação aos métodos catalíticos convencionais, uma vez que propicia maior solubilidade da fase óleo em etanol, diminuindo as limitações de transporte entre as mesmas. Porém, obstáculos também são presentes na rota, como o alto custo dos equipamentos e a demanda energética, que deve ser compensada pelo rendimento do processo (Temelli, 2008).

A água em condições supercrítica tem a capacidade de dissolver solutos apolares e polares, desde que a sua constante dielétrica, a temperatura ambiente, possa ser ajustada a partir de um valor de 80 até um valor de 5 no seu ponto crítico. Portanto, a água pode solubilizar a maioria dos compostos orgânicos apolares, incluindo a maioria dos hidrocarbonetos a uma temperatura entre 280 e 350°C. Quando é misturada com o álcool, terá fortes propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas, razão provável pela qual a taxa de reação é maior no tratamento com álcool supercrítico adicionado à água (Kusdiana e Saka, 2004).

Com o objetivo de amenizar os custos operacionais, foi utilizada uma matéria-prima de menor custo como o óleo de soja degomado (parcialmente processado) e álcool hidratado, por causa do efeito importante da água na reação transesterificação de ácidos graxos, para a produção contínua não catalítica de ésteres em condições supercríticas. O presente estudo foi comparado com rendimento de ésteres nas mesmas condições apresentadas acima, porém utilizando-se um álcool absoluto. Os resultados foram analisados por regressão múltipla e planejamento experimental (fatorial 2³). As variáveis independentes foram definidas em: temperatura 320-340°C, razão molar álcool:óleo (15-30:1) e conteúdo de água (5-10%) a uma pressão e tempo de residência constantes de 20 Mpa e 50 minutos, respectivamente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Óleo de soja degomado (Cargill, Brasil) e etanol absoluto (99,9%) foram usados para a síntese dos ésteres. Reagentes de grau analítico também foram utilizados para cromatografia.

A Figura 2.1 mostra o sistema de reação experimental em condições supercríticas. O sistema compreende de um frasco para a mistura de reagentes, um agitador mecânico, uma bomba de líquido, dois reatores: um reator tubular com volume de 81,74 mL e um reator leito empacotado com volume de 14 mL, mantidos a temperatura controlada por um forno, banho termostático para o arrefecimento do fluido após passagem pelo reator, uma válvula para decompressão e um frasco para a coleta de amostra.

Os experimentos foram realizados no reator contínuo, a uma pressão fixa de 20 MPa, em condições de temperatura e pressão acima do ponto crítico do etanol (temperatura crítica de 243,2 °C e pressão crítica de 63,8 Pa).

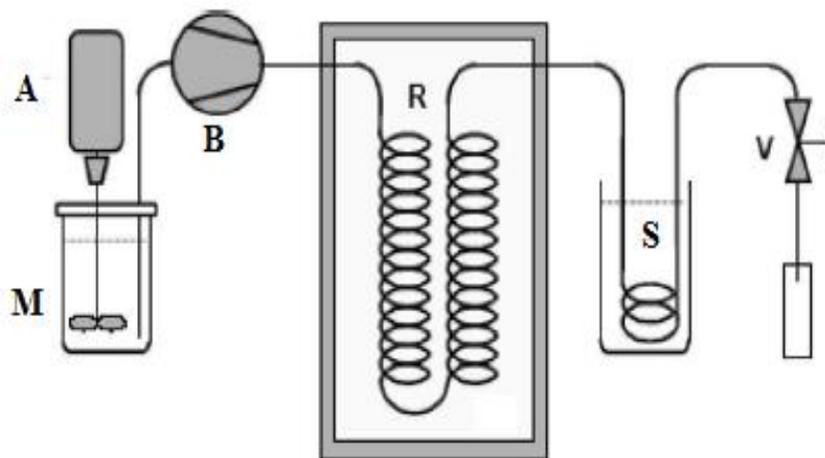


Figura 2.1- Diagrama esquemático do sistema experimental utilizado nas reações de transesterificação supercrítica. A- agitador; M – Mistura reacional; B- bomba; R- reator; S – sistema de resfriamento e V- Válvula. Fonte: Vieitez *et al.* (2008)

Para a reação de síntese de ésteres etílicos, a mistura etanol-óleo, em proporções pré-determinadas, foi agitada até as fases ficarem homogêneas e a bomba de alta pressão, que controla a alimentação do sistema foi ajustada com a taxa de fluxo desejada. Posteriormente, a mistura foi bombeada de forma contínua para o interior do sistema. Após o preenchimento do sistema, iniciou-se o processo de aquecimento dos fornos e pressurização do sistema. O monitoramento e controle da temperatura foram realizados através de três termopares acoplados nos reatores. Por fim, com a estabilização da temperatura e pressão nas condições desejadas, esperou-se, no mínimo, dois tempos de residência para a coleta das amostras em triplicata.

Após coletadas, as amostras foram preparadas conforme procedimento descrito por Silva *et al.* (2010) para análise cromatográfica. As amostras de ésteres etílicos foram analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama, coluna capilar RTX-Wax (Restek, 30 m, diâmetro interno de 0,32 mm, 0,25 μ m), injeção “split” (1:50), temperatura do injetor: 250 °C, volume injetado de 1 μ L, temperatura da coluna: 210 °C. O gás de arraste utilizado foi hélio a uma vazão de 30 mL/min.

A identificação e quantificação dos picos dos vários ésteres etílicos presentes nas amostras foram realizadas através da comparação dos tempos de residência e área dos picos de cada composto com o padrão interno metil heptadecanoato.

2.2. Análise Estatística

Com o intuito de avaliar o efeito de parâmetros no rendimento de ésteres em condições supercríticas foi realizado um planejamento 2^3 , com alfa de ortogonalidade (1,414). As variáveis independentes foram definidas em: temperatura (320 – 340°C), razão molar álcool:óleo (15 – 30:1) e conteúdo de água (5 – 10%) a uma pressão e tempo de residência constantes de 20 MPa e 50 minutos, respectivamente. Os cálculos estatísticos foram realizados com auxílio do *Software Statistica 7.1*, da *StatSoft*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para o rendimento de ésteres a partir de reação de transesterificação do óleo degomado utilizando uma mistura etanol-água em condições supercríticas são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Matriz dos Experimentos Realizados, para pressão fixa em 20 MPa e tempo de residência 50 minutos.

Exp.	Variáveis não codificadas			Variáveis Codificadas			Resposta
	Temperatura (°C)	Razão Molar álcool:óleo	Conteúdo de água (wt %)	X ₁	X ₂	X ₃	Rendimento (%)
1	320	15	5	-1	-1	-1	59,8
2	340	15	5	1	-1	-1	56,8
3	320	30	5	-1	1	-1	63,2
4	340	30	5	1	1	-1	62,5
5	320	15	10	-1	-1	1	61,7
6	340	15	10	1	-1	1	55,8
7	320	30	10	-1	1	1	61,5
8	340	30	10	1	1	1	56,4

As variáveis destes experimentos foram definidas em: temperatura (320 e 340°C), razão molar álcool:óleo (15 e 30:1), conteúdo de água (5 e 10%) e as variáveis pressão e tempo de residência mantidas constantes a 20 MPa e 50 minutos, respectivamente. Comparando os experimentos 1 e 5, 2 e 6, 3 e 7, 4 e 8, é possível observar que a temperatura e a razão molar são mantidas constantes, porém o conteúdo de água é aumentado de 5 para 10%. O efeito do conteúdo de água sobre os rendimentos não se mostrou linear. Para um dos experimentos (1 e 5) o efeito foi positivo, já para os demais (2 e 6, 3 e 7, 4 e 8) o efeito não foi significativo. O aumento do rendimento com adição de água segundo Kusdiana e Saka (2004) deve-se a hidrólise de triglicerídeos do óleo vegetal em ácidos graxos durante o processo supercrítico. Como a reação de hidrólise é mais rápida do que a reação de transesterificação, os ácidos graxos livres produzidos podem ser mais facilmente convertidos em ésteres, aumentando o rendimento. Portanto, ocorrem três tipos de reação durante o tratamento com etanol supercrítico: transesterificação, hidrólise e esterificação.

Comparando os experimentos 1 e 3, 2 e 4, 5 e 7, 6 e 8, é possível visualizar que a temperatura e o conteúdo de água são mantidos constantes, porém a razão molar álcool:óleo é aumentada de 15 para 30:1. Nota-se que nos experimentos 1 e 3, 2 e 4, os rendimentos foram aumentados (de 59,8 para 63,2% e de 56,8 para 62,5%, respectivamente). Entretanto, entre os experimentos 5 e 7, 6 e 8, os rendimentos praticamente não se alteraram (de 61,7 para 61,5% e de 55,8 para 56,4%, respectivamente). Esses resultados mostraram que em experimentos realizados com menor teor de água (5%) a razão molar possui um efeito positivo sobre o rendimento em ésteres, enquanto que para experimentos com maior teor de água (10%) esta variável não afeta a variável resposta. Este fato pode ser explicado devido à maior diluição no meio reacional na presença de maiores conteúdos de álcool e água.

Comparando os experimentos 1 e 2, 3 e 4, 5 e 6, 7 e 8, é possível observar que a razão molar e o conteúdo de água são mantidas constantes, porém a temperatura é aumentada de 320 para 340°C. Percebe-se que o aumento da temperatura provocou a redução de rendimento em todos os experimentos comparados. Essa tendência mostra o efeito negativo da variável temperatura sobre o teor em ésteres, que se deve possivelmente a um processo de degradação dos mesmos. Segundo Gonzalez *et al.* (2013), temperatura acima de 300°C provoca uma degradação considerável dos ácidos graxos do óleo e também dos ésteres formados. Além disso, observa-se que esse efeito negativo é mais acentuado para experimentos com maior conteúdo de água, como nos experimentos 5 e 6 (de 61,7 para 55,8%) e 7 e 8 (de 61,5 para 56,4%), o que comprova o efeito da interação entre as variáveis temperatura e conteúdo de água.

Por fim, os melhores resultados, no intervalo de valores utilizados, foram obtidos para maior razão molar e menor conteúdo de água. Os experimentos 3 (a 320°C, 30:1, conteúdo de água 5%) e 4 (a 340°C, 30:1, conteúdo de água 5%) obtiveram rendimentos maiores, com 63,2% e 62,5%, respectivamente.

Para quantificar a influência de cada variável independente na variável resposta, bem como a influência de suas interações e de seus termos quadráticos, foi efetuada uma regressão múltipla, utilizando o software *Statistica*. Obteve-se uma equação empírica que representa a variação do

teor em ésteres (TE) na reação de transesterificação não catalítica, em função das variáveis independentes estudadas. A equação obtida para os dados dos experimentos realizados é dada pela Equação 3.1.

$$TE(\%) = 60,12 - 1,57X_1 + 0,97X_2 - 1,02X_3 - 1X_1X_3 + 0,62X_1X_2 \quad (3.1)$$

A Equação 3.1 apresentou o quadrado do coeficiente de correlação múltipla (R^2) igual a 0,79, indicando que 79% da variabilidade dos dados obtidos são explicados por ela. Com este valor, e sabendo que os resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos, observa-se que a equação é estatisticamente adequada.

A equação empírica mostra que as variáveis temperatura (X_1), razão molar álcool:óleo (X_2) e conteúdo de água (X_3) são significativas e afetam o rendimento em ésteres, assim como a interação entre a temperatura e razão molar (X_1X_2), e a interação entre a temperatura e conteúdo de água (X_1X_3). Nenhum termo quadrático mostrou-se significativo, assim como a interação entre as variáveis razão molar álcool:óleo e conteúdo de água (X_2X_3).

Analisando a Equação 3.1 para as variáveis temperatura (X_1) e conteúdo de água (X_3), obteve-se coeficientes negativos, mostrando que estes parâmetros afetam de modo negativo a resposta do sistema, ao passo que para a variável razão molar álcool:óleo, obteve-se um coeficiente positivo, indicando que esta variável afeta de modo positivo o teor em ésteres. Através da Equação 3.1 obtida é possível também afirmar que a temperatura é a variável que mais influencia a resposta, uma vez que o valor do coeficiente obtido foi o maior (1,57), seguida do conteúdo de água (1,02) e razão molar álcool:óleo (0,97).

Baseando-se nos testes preliminares realizados, pode-se concluir que melhores resultados foram obtidos para baixos teores de água.

Para efeito de comparação foram realizados experimentos utilizando-se etanol anidro, sem a adição de água. Os parâmetros avaliados foram: temperatura (320 a 340°C), razão molar álcool:óleo (15 a 30:1) e tempo de residência 50 minutos. Os resultados destes experimentos são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2- Reação de transesterificação do óleo degomado utilizando etanol anidro

Exp.	Variáveis não codificadas			Variáveis Codificadas			Resposta
	Temperatura (°C)	Tempo de Residência (min)	Razão Molar álcool:óleo	X_1	X_2	X_3	Teor em Ésteres (%)
1	320	50	15	-1	1	-1	62,5
2	340	50	15	1	1	-1	58,3
3	320	50	30	-1	1	0	60,8
4	340	50	30	1	1	0	62,0

Ao analisar os resultados obtidos na Tabela 3.2 observa-se que para temperaturas a 320°C e razões molares álcool:óleo de 15 e 30:1, os rendimentos não variaram significativamente com o aumento da quantidade de água adicionada. No entanto, para temperatura de 340°C aumentando-se o conteúdo de água os rendimentos em ésteres diminuíram, possivelmente devido ao processo de degradação dos ésteres e de ácidos graxos. A redução do rendimento em ésteres com o aumento da quantidade de água não era esperado, já que segundo Vieitez *et al.* (2010), a água possui um efeito inibitório na oxidação dos lipídeos atuando como um agente de proteção da decomposição térmica. Porém, a elevada temperatura utilizada (340°C) pode ter ocasionado uma decomposição térmica, cujo efeito foi predominante frente a esta ação protetora da água.

Por fim, observa-se que todos os experimentos obtiveram rendimentos em ésteres semelhantes aos rendimentos obtidos nos testes anteriores, variando de 55,8 a 63,2%. Assim, estes resultados mostraram que é viável utilizar o álcool hidratado com teores de água de até 5% como matéria-prima para síntese de ésteres em condições supercríticas.

4. CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que a adição de água não afetou o rendimento em ésteres etílicos de maneira significativa na reação de transesterificação com óleo de soja degomado e etanol em condições supercríticas, o que mostra que a utilização do álcool hidratado é uma alternativa viável e promissora, uma vez que reduz o custo do processo. No entanto, os resultados também mostraram que existe um limite na quantidade de água a ser adicionada no meio reacional. E acima deste valor ocorre a redução do rendimento. Desta maneira, um estudo mais aprofundado sobre a quantidade ótima de água deve ser realizado.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPEMIG (Processo PCE-00089-14), da Vale S.A. (Processo TEC – RDP-00154-10), do CNPq e da CAPES.

6. REFERÊNCIAS

- ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDIN, I. A.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; MEKHILEF, S. A. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 2070-2093, 2012.
- ENCINAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F.; PARDAL, A.; MARTÍNEZ G. Transesterification of rapeseed oil with methanol in the presence of various co-solvents, 2010. Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Environmental Sanitary Engineering Centre, Venice - Italy.
- FALCÃO, P.W.C. Produção de Biodiesel em Meio Supercrítico. 2011. 315 f. Thesis (Ph.D. in Chemical Engineering) - COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- GONZALEZ, S. L.; SYCHOSKI, M. M.; NAVARRO-DÍAZ, H. J.; CALLEJAS, N.; SAIBENE, M.; VIEITEZ, I.; JACHMANIÁN, I.; SILVA, C.; HENSE, H.; OLIVEIRA, V. Continuous

- catalyst-free production of biodiesel through transesterification of soybean fried oil in supercritical methanol and ethanol, *Energy & Fuels*, v.27, p. 5253-5259, 2013.
- KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, *Bioresource Technology*, v.91, p. 289-295, 2004.
- ROSA, C. D.; MORANDIM, M. B.; NINOW, J.L.; OLIVEIRA, D.; TREICHEL, H.; VLADIMIR OLIVEIRA, J. Continuous lipase-catalyzed production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed fluids, *Bioresource Technology*, v.100, p. 5818–5826, 2009.
- SILVA, C.; CASTILHOS, F.; OLIVEIRA, J. V.; CARDOZO-FILHO, L. Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor, *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 1274, 2010.
- TEMELLI, F. Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils, *Journal of Supercritical Fluids*, V. 47, p. 583–590, 2009.
- VALLE, P.W.P.A. Produção de Biodiesel via Transesterificação do Óleo de Nabo Forrageiro. 2009. 206f. Thesis (Ph. D. in Chemical). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- VIEITEZ, I.; SILVA, C.; ALCKMIN, I., BORGES, G. R.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIÁN, I. Continuous catalyst-free methanolysis and ethanolysis of soybean oil under supercritical alcohol/water mixtures, *Renewable Energy*, v. 35, p. 1976-1981, 2010.
- VIEITEZ, I.; SILVA, C.; BORGES, G. R.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIÁN I. Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol/water mixtures, *Energy & Fuels*, v. 22, p. 2805-2809, 2008.